

## COATING COMPOSITION HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX

Publication Number: 2000-336313 (JP 2000336313 A) , December 05, 2000

**Inventors:**

- YOSHIHARA TOSHIAKI

**Applicants**

- TOPPAN PRINTING CO LTD

Application Number: 11-153626 (JP 99153626) , June 01, 1999

**International Class:**

- C09D-183/04
- G02B-001/10
- G02B-001/11
- G02B-005/28

**Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive coating composition having a high refractive index, excellent physical properties such as hardness, resistance to scratching, adhesivity, etc., and improved productivity. SOLUTION: This coating composition comprises a metal alkoxide of general formula (1)  $M(OR)_n$  ( $M$  is any one metal of Ti, Ta, Zr, In and Zn;  $R$  is an alkyl group;  $n$  is an oxidation number of metal) and its hydrolyzate and an organosilicon compound of general formula (2)  $R'xSi(OR)y$  ( $R$  is an alkyl group;  $R'$  is a functional group containing a polymerizable unsaturated bond such as vinyl group, acryloyl group, methacryloyl group or the like at the end;  $y$  is an oxidation number of metal;  $x$  is a substitution number of 0( $x$ ) and its hydrolyzate as main components. COPYRIGHT: (C)2000,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 6750455

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-336313

(P2000-336313A)

(43)公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C 0 9 D 183/04  
 G 0 2 B 1/10  
 1/11  
 5/28

識別記号

F I  
 C 0 9 D 183/04  
 G 0 2 B 5/28  
 1/10

テマコード(参考)  
 2 H 0 4 8  
 2 K 0 0 9  
 Z 4 J 0 3 8  
 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-153626

(22)出願日 平成11年6月1日(1999.6.1)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内  
Fターム(参考) 2H048 GA05 GA11 GA27  
2K009 BB28 CC24 CC35 CC42 CC45  
DD02 DD05  
4J038 DG262 DL022 DL032 DM021  
FA212 GA01 GA03 HA216  
JA23 JC32 KA20 MA14 NA19  
PC03 PC08

(54)【発明の名称】 高屈折率コーティング組成物

## (57)【要約】

【課題】高い屈折率を有し、かつ硬度、耐擦傷性、密着性などの物理的強度にも優れ、安価で、生産性に優れたコーティング組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】下記の一般式 (1) M (O R) n (MはT<sub>i</sub>, T<sub>a</sub>, Z<sub>r</sub>, I<sub>n</sub>, Z<sub>n</sub>のいずれか1種の金属、Rはアルキル基、nは金属の酸化数)で表せられる金属アルコキシドおよびその加水分解物と、下記の一般式

(2) R' x S i (O R) y (Rはアルキル基、R'は末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、yは金属の酸化数、xは0<x<yの置換数)で表せる有機ケイ素化合物およびその加水分解物を主成分とするコーティング組成物である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】下記の一般式(1)

 $M(O R)_n$ 

(MはTi, Ta, Zr, In, Znのいずれか1種の金属、Rはアルキル基、nは金属の酸化数)で表せられる金属アルコキシドおよびその加水分解物と、下記の一般式(2)

 $R' x S_i (O R)_y$ 

(Rはアルキル基、R'は末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、yは金属の酸化数、xは $0 < x < y$ の置換数)で表せる有機ケイ素化合物およびその加水分解物を主成分とする高屈折率コーティング組成物。

【請求項2】前記コーティング組成物の中に、さらに、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物が含まれてなることを特徴とする請求項1記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項3】前記イソシアネート化合物が、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の変性体であって、平均分子量が500~3000であることを特徴とする請求項2記載の高屈折率コーティング組成物。

【請求項4】前記コーティング組成物の中に、さらに、OH値が1.5~4.0を有し、平均分子量が3000~30000のポリオール樹脂が含まれてなることを特徴とする請求項1乃至3記載の何れかの高屈折率コーティング組成物。

【請求項5】前記コーティング組成物の中に、さらに、平均粒径1~50nmの結晶性の酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムから選ばれる高屈折超微粒子が含まれてなることを特徴とする請求項1乃至4記載の何れかの高屈折率コーティング組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高屈折率コーティング組成物に関するもので、さらに詳しくは、ガラスやプラスチックなどの透明基材などに塗工して、反射防止膜、選択透過膜、あるいは吸収膜などの光学多層膜を形成可能な高屈折率コーティング組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ガラスやプラスチックなどの基材に、酸化チタンや酸化ケイ素などの無機酸化物薄膜を蒸着法、あるいはスパッタ法などのドライコーティングによって形成して反射防止膜などの光干渉による光学多層膜を形成する方法が知られている。しかし、このようなドライコーティングプロセスでは、装置が高価で、成膜速度が遅く、生産性が高くないなどの課題を有している。これに対して、金属アルコキシドなどを出発組成物とし、基材に塗工して光学多層膜を形成する方法が知られており、高屈折率材料としてはTiやZrなどのアルコキシドを用いる方法が提案されている。しかし、これ

らの塗膜では、乾燥、重合に高温、長時間を必要とするため生産性に問題がある。また、ある程度の高い屈折率を得ることはできるが、硬度や耐擦傷性、基材との密着性などの物理的強度が不十分であり、光学多層膜は最外層に使用されるため、強度が不十分では実用に耐えることができないといった欠点を有している。

【0003】これらを改善するために、特開平8-297201号公報に記載されているように、金属アルコキシドとアクリル化合物との複合材料などが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの複合膜組成物は、硬度や耐擦傷性などの物理的強度を向上させようとするとアクリル系モノマー成分比率を高める必要があり、光学特性を決定するTi系などのアルコキシドを出発組成物とする高屈折率酸化物の体積比が抑制され高屈折率化をはかることができないという欠点を有し、高屈折率化と硬度、耐擦傷性、密着性などの物理的強度特性が両立できる組成物は見出されていない。

【0005】そこで、本発明は、高い屈折率を有し、かつ硬度、耐擦傷性、密着性などの物理的強度にも優れ、安価で、生産性に優れたコーティング組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上述の課題を達成すべく検討した結果、Tiなどの金属アルコキシドとアクリロイル基を有する有機ケイ素化合物を主成分として、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)などの変性体に代表されるイソシアネート化合物のハイブリッド膜を形成することで課題を解決できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0007】即ち、請求項1記載の発明は、下記の一般式(1)

 $M(O R)_n$ 

(MはTi, Ta, Zr, In, Znのいずれか1種の金属、Rはアルキル基、nは金属の酸化数)で表せられる金属アルコキシドおよびその加水分解物と、下記の一般式(2)

 $R' x S_i (O R)_y$ 

(Rはアルキル基、R'は末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、yは金属の酸化数、xは $0 < x < y$ の置換数)で表せる有機ケイ素化合物およびその加水分解物を主成分とするコーティング組成物である。

【0008】請求項2記載の発明は、請求項1記載の高屈折率コーティング組成物において、前記コーティング組成物の中に、さらに、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物が含まれてなることを特徴とする。

【0009】請求項3記載の発明は、請求項2記載の高

屈折率コーティング組成物において、前記イソシアネート化合物が、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の変性体であって、平均分子量が500~3000であることを特徴とする。

【0010】請求項4記載の発明は、前請求項1乃至3記載の何れかの高屈折率コーティング組成物において、記コーティング組成物の中に、さらに、OH価が15~400を有し、平均分子量が3000~30000のポリオール樹脂が含まれてなることを特徴とする。

【0011】請求項5記載の発明は、請求項1乃至4記載の何れかの高屈折率コーティング組成物において、前記コーティング組成物の中に、さらに、平均粒径1~50nmの結晶性の酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムから選ばれる高屈折超微粒子が含まれてなることを特徴とする。

【0012】<作用>本発明によれば、Tiなどの金属アルコキシドとアクリロイル基含有の有機ケイ素化合物とを主成分とすることで、一般式(1)の金属アルコキシドの加水分解生成物による高屈折率化に寄与する酸化物成分の生成と、一般式(1)および(2)の有機金属化合物のアルコキシ基の加水分解によるM-O-Si結合の複合酸化物ネットワークが生成され、被膜形成後にUVあるいはEB照射することで、被膜中のアクリロイル基などの重合可能な不飽和結合基による架橋も生成させることで加熱重合と光(EB)重合による複合架橋により、架橋密度が高くでき、分子レベルで均一な構造を呈しているためTiなどの高屈折率化成分の体積比が大きくても充分な強度を発揮できるものである。上記コーティング組成物にさらに分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を加えることで、コーティング組成物の加水分解物のOH基とイソシアネート化合物のイソシアネート基との反応によるウレタン結合ネットワークの生成によるハイブリッド構造が形成され、より硬度が高く、耐擦傷性も良好で、従来のコーティング剤の欠点を大幅に改善することができ、高屈折率化と物理的強度向上の両立可能な組成物を提供するものである。なかでも、イソシアネート化合物を分子量が大きなウレタンプレポリマーではなく、副生成物の水やアルコールなどとの反応性が低く、低分子量であるHDIのTMPアダクト体などとすることで、コーティング組成物としてある程度安定度で可使時間を作りうることが可能で、より均質で架橋密度の高いハイブリッド膜を形成することができる。さらに上記ハイブリッド膜と相溶性、反応性の高いポリオールや高屈折率化、高強度化できる結晶性の無機超微粒子を加えることで塗工性、密着性、物理強度の向上などに優れるコーティング組成物とすることができるものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0014】本発明のコーティング組成物は、Tiなどの金属アルコキシドとアクリロイル基を有する有機ケイ素化合物およびその加水分解物を主成分として、さらに分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とが含まれるコーティング組成物からなるものであり、これを基材に塗工し、加熱乾燥し、被膜を形成した後、UVなどの光照射を施すことで高屈折率被膜を形成可能とするものである。

【0015】コーティング材料に含まれる各成分について以下に詳述する。本発明において用いられる、Tiなどの金属アルコキシドは、下記の一般式(1)



(MはTi, Ta, Zr, In, Znのいずれか1種、Rはアルキル基、nは金属の酸化数)で表せられるものであり、テトラ-iso-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルジルコネートなどが例示される。一方、アクリロイル基などを有する有機ケイ素化合物は、下記の一般式(2)



(Rはアルキル基、R'は末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、yは金属の酸化数、xは0<x<yの置換数)で表せるもので、ビニルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが例示される。これらの有機金属化合物は、特に限定されるものでなく、2種以上組み合わせても何ら差し支えなく、金属アルコキシドとアクリロイル基含有有機ケイ素化合物が併用してあれば好適である。これらの有機金属化合物はコーティング組成物中に、p-トルエンスルホン酸などの有機酸触媒を含有させることで、塗工後に大気中の水分でもって加水分解反応させて被膜形成しても良いし、また予め水(塩酸などの触媒を含む)を添加し、加水分解反応させたものを用いることもできる。予め水を添加する際に、有機金属化合物の加水分解物が、該有機金属化合物の全アルコキシル基を加水分解させるのに必要な水の量よりも1/8~7/8の量の水で部分加水分解されたものであるとすることで安定な組成物を得ることができ、余分な水を残すことなく特別な分離精製せずに用いることができる。上記の調整は、イソシアネート化合物と余分な水との副反応を抑制したり、金属化合物の加水分解率をコントロールして、金属化合物ポリマーの成長を抑制したり、イソシアネートとの相溶性を高めることで、相分離を抑制し均質で分子架橋密度が高く、分子レベルのハイブリッド膜を形成至らしめるものである。

【0016】また、イソシアネート化合物は、その分子中に2個以上のイソシアネート基(NCO基)を有するものであって、例えばトリレンジイソシアネート(以下TDIと記す)、キシリレンジイソシアネート(以下XDIと記す)、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下

H D Iと記す)などのジイソシアノマー類と、これらのモノマー類のアダクト体、ビューレット体、トリマーなどの変性体、および誘導体、ポリオールなどと一部反応させたプレポリマーなどが使用できる。なかでも、有機金属化合物の加水分解物と相溶性が良く、被膜形成時に相分離することなく、架橋密度の高い、均質で透明なハイブリッド被膜が形成できるのは、H D IのT M Pアダクト体、H D Iのビューレット体、H D Iトリマーなどの分子量500～3000の低分子量の変性体が適している。これらの変性体はウレタン硬化剤として使用されてもので、毒性も低く汎用品として使用されており、安価である。

【0017】上記有機金属化合物とイソシアネート化合物の系では、被膜の架橋密度が高過ぎたり、可とう性に欠けたり、塗工直後の表面タック(粘着性)が残る場合があり、塗膜の塗工性や安定性を考慮してイソシアネートと反応性を有するポリオール樹脂を加えることができる。コーティング組成物中に加えるポリオールはポリエステル系、ポリアクリル系、シリコーン変性アクリルポリオールなど特に限定されるものではないが、O H価15～400を有し平均分子量が3000～30000のポリオールが架橋性、塗工性、相溶性などから好適である。

【0018】さらに、平均粒径1～50nmの結晶性の酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムから選ばれる高屈折超微粒子を添加することで、耐擦傷性を向上させ、さらに高屈折率化することができる。これらの微粒子を添加する技術は公知ではあるが、本発明のハイブリッド系組成物との組み合わせは、単なる組み合わせではなく、マトリックスであるコーティング組成物の無機のネットワークと無機フィラーとの相溶性、親和性が高く、単に有機樹脂中に分散するより、より良い分散状態、フィラーとマトリックスとの密着性が高い被膜が得られ、通常の添加効果よりも高い効果が得られるものである。

【0019】U V照射による硬化を行う際には、ラジカル重合開始剤を添加すると好適であり、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル系開始剤、アセトフェノン、2、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、などのアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系開始剤が挙げられるが、特に限定されるものではない。上述した各成分をいくつか組み合わせてコーティング組成物に加えることができ、さらに、物性を損なわない範囲で、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができる。

【0020】コーティング組成物の塗布方法には、通常用いられる、ディッピング法、ロールコティング法、スクリーン印刷法、スプレー法など従来公知の手段が用いられる。被膜の厚さは目的の光学設計にあわせて、液の

濃度や塗工量によって適宜選択調整することができる。

【0021】本発明の高屈折率コーティング材料は、ガラスやプラスチックフィルムなど特に限定されるものではなく、さらに必要に応じて各種ハードコート剤、低屈折率材料、セラミック蒸着膜と積層することが可能で、また本発明の組成比を変えて積層することも可能である。

【0022】本発明のコーティング組成物を具体的な実施例をあげて説明する。

#### 【0023】

【実施例】表面にU V硬化樹脂H C層(5μm)を設けた80μm厚のT A Cフィルムを基材として、下記組成の材料を表1に示す割合になるように組み合わせて調液してコーティング組成物を作成、U V硬化の開始剤としてアセトフェノン系開始剤を重合成分に対して2%添加した。バーコーターにより塗布し、乾燥機で100℃～1min乾燥し、高圧水銀灯により1,000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して硬化させ、光学膜厚(n d = 屈折率n \* 膜厚d (nm))がn d = 550 / 4 nmになるよう適宜濃度調整をして高屈折率被膜を形成し、各種試験用の試験体を得た。

【0024】本発明の実施例1～3の試験体及び比較例としてメタクリロキシランを含まない系(比較例1)とT iアルコキシドと2官能アクリル化合物との2成分系(比較例2)の試験体を合わせて作成した。各々の実施例及び比較例の下記のコーティング組成物の各成分の配合比は表1に示した。

#### 【0025】<コーティング組成物の各成分>

(A) テトライソプロポキシドチタネートとメタクリロキシプロピルトリメトキシランを表1に示す配合になるように所定量混合し、混合物1molに対して0.1Nの塩酸2molとイソプロピルアルコールと酢酸エチル混合溶媒(50/50wt%)を混合し、室温で2時間攪拌反応させた、複合ゾル。各成分の比率はA 1を酸化チタン成分、A 2をその他の成分比とした。

(B) H D IのT M Pアダクト体(市販ウレタン硬化剤)を酢酸エチルで希釈溶液。

(C) O H価130、平均分子量10000、T g 88℃の市販アクリルポリオール樹脂の溶液。(酢酸ブチル、酢酸エチル混合溶剤)

(D) 市販のウレタンアクリル樹脂(平均分子量3000の2官能)。各溶液は固形分は3wt%になるように希釈調整した。

【0026】上記で得られた試験体は、下記の評価方法にて評価した。

#### <評価試験>

##### (1) 光学特性

分光光度計により入射角5°で550nmにおける反射率を測定した。

##### (2) 密着性

塗料一般試験法JIS-K5400のクロスカット密着試験方法に準じて塗膜の残存数にて評価した。

(3) 鉛筆硬度

塗料一般試験法JIS-K5400の鉛筆引っかき値試験方法に準じて塗膜の擦り傷にて評価した。

(4) 耐擦傷試験

スチールウール#0000により、250g/cm<sup>2</sup>の荷重で往復5回擦傷試験を実施、目視による傷の外観を検査した。

【0027】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
配合比 (wt%)	A1	65	65	65	65	65
	A2	35	25	20	—	—
	B	—	10	10	20	—
	C	—	—	5	15	—
	D	—	—	—	—	35
反射率 (%)		13.3	12.9	13.2	13.0	12.8
密着性		100	98	100	100	100
鉛筆硬度		3H	3H	3H	H	2H
耐擦傷性		○	◎	○	×	△

A1 : 酸化ビニル成分

A2 : メタクリル酸ヒドロトリメキシラン成分

B : HDI-TMPアクリル酸ヒドロトリメキシラン

C : アクリルアクリル樹脂

D : ウレタンアクリル樹脂

耐擦傷性: ◎傷なし、○かるく傷あり、△かなり傷つく、×著しく傷つく

【0028】表1に示すように、いずれも反射率が約13%と高く、(被膜の屈折率はおおよそ1.8であつた)目的の高屈折率層を得ることができた。本発明のコーティング組成物を用いた被膜は、密着性、硬度、耐擦傷性にも優れる。比較例は、いずれも強度面で特性が劣っていることがわかる。

【0029】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のコーティング組成物は、M-O-Siの複合金属酸化物架橋と、アクリル基の架橋およびウレタン架橋を有し、金属酸化物と有機化合物の分子レベルのハイブリッド構造を呈した

被膜を形成できるものであり、高屈折率という光学特性と物理的強度特性とを兼ね備えた被膜を形成することができるものである。すなわち、ディスプレイの反射防止膜などの部材の最外層に形成されても、過酷な環境や、取り扱いにも充分に耐えられる被膜を形成することができ、蒸着などと比べ装置コストも比較的安価で、成膜(塗工)速度も10倍以上で生産性も高く、製造も容易である。また、本発明のコーティング組成物の被膜は、光照射などで硬化するため、低温での塗工が可能なので、フィルムなどに巻き取り塗工で作成することが可能で安価に、大量生産できるといった効果を奏する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)